# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-083342

(43) Date of publication of application: 30.03.2001

(51)Int.CI.

G02B 6/12 CO3B 8/02 CO3B 19/12

G02B 6/13

(21)Application number: 11-255286

(22)Date of filing:

09.09.1999

(71)Applicant: JSR CORP

(72)Inventor: SATO HOZUMI

**OKANIWA MOTOKI UKO TOMOHIRO** 

(54) COMPOSITION FOR FORMING OPTICAL WAVEGUIDE, METHOD FOR FORMATION OF OPTICAL WAVEGUIDE AND OPTICAL WAVEGUIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily and inexpensively form an optical waveguide having excel lent heat resistance etc., with less waveguide loss by incorporating a specific hydrolyzable silane compound and its hydrolyzate or either one component thereof, a photoacid generator and a specific organic solvent.

SOLUTION: This composition for forming the optical waveguide contains (A) the hydrolyzable silane compound expressed by the formula: (R1)PSiX(X)4-P or its hydrolyzate or either one compound thereof, (B) the photoacid generator and (C) at least one organic solvent selected from the group consisting of an ether-base organic solvent, etc. In the formula, R1 is 1-12C non-hydrolyzable organic solvent; X is a hydrolyzable group and P is an integer from 0 to 3. The optical waveguide which is little in the waveguide loss relating to light having a wide range of wavelengths from a visible region to IR rays and has the excellent heat resistance may be obtained by using such composition.

[0094] As an approach of performing pattern exposure, it is not restricted to the approach using the photo mask 19 which has a predetermined mask hole pattern which was mentioned above here. For example, the method of using a means to form the mask image using the same principle as a liquid crystal display which consists of a radioparency field and a radiopacity field according to a predetermined pattern in electro—optics, How to irradiate a radiation through the optical fiber corresponding to the predetermined pattern in this light guide section material using the light guide section material which comes to bundle many optical fibers, The approach of irradiating the constituent for optical waveguide formation etc. can also be used making the convergent radiation obtained according to condensing nature optical system, such as a laser beam or a lens, and a mirror, scan. In addition, about the radiation irradiation conditions at the time of forming the core part 15, it is desirable to consider as the same content as the lower cladding layer 13.

[0095] Moreover, in case the core part 15 is formed, a development can be carried out using the soluble difference for a part for a hard spot, and a non-hard spot, and the core part 15 can be formed. That is, a part for a soluble high non-hard spot can be removed, and the amount of hard spot can be made to remain to the thin film selectively stiffened according to the predetermined pattern by carrying out a development using developers, such as an organic solvent or an alkali developer. The organic solvent used for preparation of the constituent for optical waveguide formation as such a developer, Or a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium silicate, A meta-sodium silicate, ammonia, ethylamine, n propylamine, Diethylamine, G n propylamine, triethylamine, methyl diethylamine, N-methyl pyrrolidone, dimethylethanolamine, triethanolamine, Tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, The alkali water solution which consists of alkali, such as a choline, pyrrole, piperidine, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene, 1, and 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonane, can be used. It is desirable to usually make concentration of this alkali water solution into the value of 0.2 - 0.5% of the weight of within the limits preferably 0.1 to 2.5% of the weight. Moreover, it is also desirable in an alkali water solution etc. to carry out suitable amount addition of water-soluble organic solvents, such as a methanol and ethanol, the surfactant, etc. [0096] Moreover, it is desirable to usually make developing time into the value within the limits for 30 - 180 seconds, and it may use which development approaches, such as a liquid peak method and a dipping method, also about the development approach. furthermore — the case where the pattern-like coat was formed and an alkali water solution is used by being air-dry as it is when an organic solvent is used as a developer -- as an example -- a stream -- a pattern-like coat is formed by washing for 30 - 90 seconds, carrying out an air dried with the compressed air or compression nitrogen, and removing the moisture on a front face. Then, it is desirable to heat using heating apparatus, such as a hot plate and oven. For example, it is desirable to heat-treat at 150-250 degrees C in the case of a hot plate, and to heat-treat for 30 - 90 minutes at 150-250 degrees C for 5 - 30 minutes in the case of oven. Thus, the core part which fully constructed the bridge can be formed by heating.

(19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-83342 (P2001-83342A)

(43)公開日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	FΙ		ž	7]ド(参考)
G02B	6/12		G 0 2 B	6/12	N	2 H 0 4 7
C 0 3 B	8/02		C 0 3 B	8/02	A	4G014
	19/12			19/12	Α	
G 0 2 B	6/13		G 0 2 B	6/12	M	

		審查請求	未請求 請求項の数6 OL (全 18 頁)
(21)出願番号	特願平11-255286	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社
(22)出顧日	平成11年9月9日(1999.9.9)	(70) 公明寺	東京都中央区築地2丁目11番24号 佐藤 穂積
		(72)発明者	定歴 徳頃 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内
		(72)発明者	岡庭 求樹 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
		(74)代理人	エスアール株式会社内 100086759 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)
			最終百に続く

最終頁に続く

#### 光導波路形成用組成物、光導波路の形成方法、および光導波路 (54) 【発明の名称】

#### (57)【要約】

【課題】 導波路損失が少なく、しかも耐熱性に優れた 光導波路が容易に形成できる光導波路形成用組成物等を 提供する。

【解決手段】 下部クラッド層と、コア部分と、上部ク ラッド層とが順次に形成された光導波路において、当該 下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層の少な くとも一つが、下記(A)~(C)成分からなる光導波 路形成用組成物を用いて形成してある。(A)一般式

(1) で示される加水分解性シラン化合物、その加水分 解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくと も1つの化合物

$$(R^{1})_{P} S i (X)_{4-P}$$
 (1)

「一般式(1)中、R<sup>1</sup>は、炭素数が1~12である非 加水分解性の有機基、Xは加水分解性基、およびpはO ~3の整数である。] (B) 光酸発生剤 (C) エーテル 系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、 炭化水素系有機溶媒、およびアルコール系有機溶媒から なる群から選択される少なくとも一つの有機溶媒

# 10:光導波路 17:上部クラッド層 15:コア部分 13:下部クラッド層 12:基板

30

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式(1) で示される加水分解性シラン化合物およびその加水分解物あるいはいずれか一方の化合物と、

1

 $(R^{1})_{P} S i (X)_{4-P}$  (1)

[-般式(1) 中、 $R^1$ は炭素数が $1\sim12$ である非加水分解性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは $0\sim3$ の整数である。]

- (B) 光酸発生剤と、
- (C) エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケト 10 ン系有機溶媒、炭化水素系有機溶媒、およびアルコール 系有機溶媒からなる群から選択される少なくとも一つの 有機溶媒とを含有することを特徴とする光導波路形成用 組成物。

【請求項2】 前記有機溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、トルエン、キシレン、およびメタノールからなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項1に記載の光導波路形成用組成物。

【請求項3】 さらに脱水剤を含むことを特徴とする請求項1に記載の光導波路形成用組成物。

【請求項4】 下記一般式(2)で表される加水分解性 チタン化合物、その加水分解物およびその縮合物からな る群から選択される少なくとも一つの化合物を含むこと を特徴とする請求項1に記載の光導波路形成用組成物。 Ti(Y)。(2)

[一般式(2)中、Yは加水分解性基である。]

【請求項5】 下部クラッド層と、コア部分と、上部クラッド層とからなる光導波路の形成方法において、下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層の少なくとも一つを、下記(A)~(C)成分からなる光導波路形成用組成物を塗工した後、光照射して形成することを特徴とする光導波路の形成方法。

(A) 一般式(1) で示される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物

 $(R^{1})_{P} S i (X)_{4-P}$  (1)

[-般式(1) 中、 $R^1$ は、炭素数が $1\sim12$ である非加水分解性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは0~3の整数である。]

- (B) 光酸発生剤
- (C) エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、炭化水素系有機溶媒、アルコール系有機溶媒からなる群から選択される少なくとも一つの有機溶媒

【請求項6】 請求項5に記載された光導波路の形成方法により形成された光導波路。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、光通信分野、光情報処理分野等に用いられる光回路を作成するための光導波路形成用組成物、その形成方法およびその方法により得られた光導波路に関する。

[0002]

【従来の技術】マルチメディア時代を迎え、光通信システムやコンピュータにおける情報処理の大容量化および高速化の要求から、光を伝送媒体とする伝送システムが、公衆通信網、LAN(ローカルエリアネットワーク)、FA(ファクトリーオートメーション)、コンピュータ間のインターコネクト、家庭内配線等に使用されつつある。この伝送システムのうち、光導波路は、例えば映画や動画等の大容量の情報伝達や光コンピュータ等を実現するための光デバイス、光電集積回路(OEIC)、並びに光集積回路(光IC)等における基本構成要素である。そして、光導波路は、大量の需要があることから鋭意研究される一方、特に高性能で、低コストの製品が求められている。

【0003】このような光導波路としては、従来、ポリ マー系光導波路や石英系光導波路が知られている。この うち、ポリマー系光導波路としては、例えば特開平6-273631号公報や、特開平7-159630号公報 に、無溶媒のエポキシ系紫外線硬化樹脂を用いて得られ た光導波路が開示されている。このポリマー系光導波路 は、フォトリソグラフィー等の手段を用いることによ り、石英系光導波路と比較して、より簡単かつ低コスト で形成することができるという利点がある。しかしなが ら、このポリマー系光導波路は、導波路損失が0.3~ 0.5dB/cmと大きく、特に通信に用いられる波長 650~1600nmの光について導波路損失が大きい という問題が見られた。また、耐熱性や耐湿性に乏し く、例えば、150℃、5000時間の条件で加熱する と、変形したり、導波路損失が著しく増大するという問 題があった。さらに、このポリマー系光導波路は、硬化 収縮が比較的小さい脂肪族環状エポキシ樹脂を用いてい るものの、それでも硬化する際の体積変化が10%程度 あり、精度良く導波路を形成することができなかった。

【0004】また、石英系導波路として、下記に示す $\mathbb{O}$ ~ $\mathbb{O}$ の工程からなる製造方法により得られる導波路が知られている。

①シリコン基板上に、火炎堆積法(FHD)、CVD法 等の手段によりガラス膜よりなる下部クラッド層を形成 する。

②下部クラッド層上に、これと屈折率の異なる無機質の 薄膜を形成する。

③無機質の薄膜を反応性イオンエッチング法(RIE)を用いて、パターニングし、コア部分を形成する。

●火炎堆積法によって上部クラッド層を形成する。しかしながら、この製造方法で得られる石英系導波路は、各五程が大規模かつ煩雑である上に、各層を透明ガラス化

するために、1000 C以上の温度に加熱するガラス化工程が別途必要であった。したがって、製造に長時間がかかり、また、特殊な設備やコストがかかるという問題が見られた。

【0005】また、特開平6-250036号公報には、ゾルーゲル法を用いて形成した不純物ドープ層を、スパッタ法あるいは火炎堆積法により形成した第1および第2のコア層で挟みこみ、三層構造のコアを有する光導波路およびその製造方法が開示されている。しかしながら、開示された光導波路は構造が複雑であり、しかも10スパッタ法あるいは火炎堆積法を用いている点では、従来の製造方法とかわらず、結局、製造に長時間がかかり、また、特殊な設備やコストがかかるという問題が見られた。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来のポリマー系光導波路は、製造自体は比較的容易であるものの、導波路としての性能が乏しいという問題があり、一方、従来の石英系光導波路は、導波路としての比較的性能は優れているものの、製造工程が煩雑で、製造効率 20が低く、しかも製造コストが高いという問題があった。本発明は、このような事情を背景としてなされたものであって、特定の加水分解性シラン化合物と、光酸発生剤と、特定の有機溶媒と含んだ光導波路形成用組成物を用いることにより、導波路としての性能に優れる一方、迅速かつ簡易に形成できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0007】すなわち、本発明の目的は、可視域から赤外域にわたる広範囲の波長を有する光について、導波路損失が少なく、しかも耐熱性等に優れた光導波路が、容易に、しかも安価に形成できる光導波路形成用組成物を提供することである。また、本発明の別の目的は、このような光導波路を短時間でかつ簡単なプロセスで形成することができる光導波路の形成方法、およびそれから形成される導波路損失が少なく、しかも耐熱性等に優れた光導波路をそれぞれ提供することである。

#### [0008]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(A) 一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物および その加水分解物あるいはいずれか一方の化合物と、

 $(R^{1})_{P} S i (X)_{4-P}$  (1)

[-般式(1) 中、 $R^1$ は炭素数が $1\sim12$ である非加水分解性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは $0\sim3$ の整数である。]

(B) 光酸発生剤と、(C) エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、炭化水素系有機溶媒、およびアルコール系有機溶媒からなる群から選択される少なくとも一つの有機溶媒とを含有する光導波路形成用組成物が提供され、上述した目的を達成することができる。

4

【0009】また、本発明の別の態様は、下部クラッド層と、コア部分と、上部クラッド層とからなる光導波路の形成方法、またはその方法から形成される光導波路であり、下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層の少なくとも一つを、下記(A)~(C)成分からなる光導波路形成用組成物を塗工した後、光照射して形成することを特徴としている。

(A) 一般式(1) で示される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物

 $(R^{1})_{P} S i (X)_{4-P}$ 

(1)

[一般式 (1) 中、 $R^1$ は、炭素数が $1\sim 12$ である非加水分解性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは $0\sim 3$ の整数である。]

(B) 光酸発生剂

(C) エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、炭化水素系有機溶媒、アルコール系有機溶媒からなる群から選択される少なくとも一つの有機溶

このように光導波路を形成することにより、光導波路形成用組成物を塗工するとともに、光硬化させることができるため、特殊な設備や高温加熱処理が不用となり、しかも迅速に形成することができる。

#### [0010]

【発明の実施の形態】本発明の光導波路形成用組成物に 関する実施形態(第1の実施形態)および光導波路の形 成方法に関する実施形態(第2の実施形態)について、 それぞれ具体的に説明する。

【0011】[第1の実施形態]本発明の光導波路形成 30 用組成物は、(A)成分として、一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物およびその加水分解物あるいはいずれか一方の化合物と、(B)成分として、光酸発生剤と、(C)成分として、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、炭化水素系有機溶媒、アルコール系有機溶媒からなる群から選択される少なくとも一つの有機溶媒とを含んで構成されている。ただし、任意成分ではあるが、(D)成分として、脱水剤や、(E)成分として、一般式(2)で表される加水分解性チタン化合物を含むことも好ましい。以下、(A) 成分~(E)成分からなる光導波路形成用組成物について詳細に説明する。

# 【0012】(1)(A)成分

(A) 成分は、当該光導波路形成用組成物の主成分であって、一般式 (1) で表わされる加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物であり、有機基 $\mathbf{R}^1$ 、加水分解性基 $\mathbf{X}$ を有している。

#### 【0013】 ①有機基R<sup>1</sup>

一般式(1)における有機基R<sup>1</sup>は、非加水分解性であ50 る1価の有機基の中から選ぶことができる。このような

非加水分解性の有機基として、非重合性の有機基および 重合性の有機基あるいはいずれか一方の有機基を選ぶこ とができる。なお、有機基R¹における非加水分解性と は、加水分解性基Xが加水分解される条件において、そ のまま安定に存在する性質であることを意味する。

【0014】ここで、非重合性の有機基R¹としては、 アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ る。これらは、直鎖状、分岐状、環状あるいはこれらの 組み合わせであってもよい。また、より具体的なアルキ ル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチ ル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、お よび重水素化アルキル基もしくはハロゲン化アルキル基 が挙げられる。これらのアルキル基のうち、より好まし くはメチル基である。

【0015】また、非重合性の有機基R<sup>1</sup>における具体 的なアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシ リル基、ナフチル基、ビフェニル基、および重水素化ア リール基もしくはハロゲン化アリール基が挙げられる。 これらのうち、より好ましくはフェニル基である。さら に、非重合性の有機基R¹における具体的なアラルキル 基としては、ベンジル基およびフェニルエチル基が挙げ られる。これらのうち、より好ましくはベンジル基であ る。

【0016】さらに、非重合性の有機基Rは、ヘテロ 原子を含む構造単位とすることも好ましい。そのような 構造単位としては、エーテル結合、エステル結合、スル フィド結合等を例示することができる。また、ヘテロ原 子を含む場合、非塩基性であることが好ましい。

【0017】また、重合性の有機基R<sup>1</sup>は、分子中にラ ジカル重合性の官能基およびカチオン重合性の官能基あ るいはいずれか一方の官能基を有する有機基であること が好ましい。このような官能基を導入することにより、 ラジカル重合やカチオン重合を併用して、光導波路形成 用組成物をより有効に硬化させることができる。また、 重合性の有機基R<sup>1</sup>におけるラジカル重合性の官能基、 およびカチオン重合性の官能基のうち、より好ましいの はカチオン重合性の官能基である。光酸発生剤により、 シラノール基における硬化反応のみならず、カチオン重 合性の官能基における硬化反応を同時に生じさせること ができるためである。

【0018】次に、ラジカル重合性の官能基を有する有 機基R¹の具体例について説明する。このような有機基 R¹としては、不飽和炭化水素基を有する有機基、(メ タ) アクリロキシ基を有する有機基、スチリル基を有す る有機基、ビニルオキシ基を有する有機基等が挙げられ る。そして、より具体的な不飽和炭化水素基としてはビ ニル基、プロペニル基、ブタジエニル基等が挙げられ る。これらのうち、より好ましくはビニル基である。ま た、(メタ)アクリロキシ基を有する有機基の例を示す と、(メタ)アクリロキシメチル基や(メタ)アクリロ 50 分解性基を加水分解させ、シラノール基を生成すること

キシプロピル基等が挙げられる。また、スチリル基を有 する有機基の例を示すと、スチリル基、スチリルエチル 基、スチリルプロピル基等が挙げられる。さらに、ビニ ルオキシ基を有する有機基の例を示すと、ビニロキシエ チル基、ビニロキシプロピル基、ビニロキシブチル基、 ビニロキシオクチル基、ビニロキシシクロヘキシル基、 ビニロキシフェニル基等を挙げることができる。なお、 ビニルオキシ基を有する有機基は、後述するカチオン重 合性の官能基を有する有機基としての機能も有してい る。

6

【0019】また、カチオン重合性の官能基を有する有 機基R¹としては、環状エーテル構造を有する有機基、 ビニルオキシ基を有する有機基等が挙げられる。そし て、より好ましくは、環状エーテル構造を有する有機基 である。かかる環状エーテル基としては、直鎖や環状構 造を有する3~6員環の環状エーテル構造、より具体的 にはグリシジル基、オキセタニル基、テトラヒドロフラ ン構造を含む基、及びピラン構造を含む基を挙げること ができる。また、これらの環状エーテル基のうち、より 好ましいものはグリシジル基、オキセタニル基等の4員 環以下の環状エーテル構造である。

【0020】また、環状エーテル構造を有する有機基の 具体例を示すと、グリシジルプロピル基、2-(3,4 -エポキシシクロヘキシル) エチル基、メチルオキセタ ニルメトキシプロピル基、エチルオキセタニルメトキシ プロピル基等を挙げることができる。

#### 【0021】②加水分解性基X

次に、一般式(1)における加水分解性基Xについて説 明する。Xで表される加水分解性基は、通常、無触媒、 過剰の水の共存下、室温(25℃)~100℃の温度範 囲内で加熱することにより、加水分解されてシラノール 基を生成することができる基、もしくはシロキサン縮合 物を形成することができる基を指す。また、一般式

(1) 中の添え字pは0~3の整数であるが、より好ま しくは0~2の整数であり、特に好ましくは1である。

【0022】ただし、一般式(1)で示される加水分解 性シラン化合物の加水分解物において、一部未加水分解 の加水分解性基が残っていてもよく、その場合は、加水 分解性シラン化合物と加水分解物との混合物となる。ま 40 た、加水分解性シラン化合物の加水分解物というとき は、加水分解反応によりアルコキシ基がシラノール基に 変わった化合物ばかりでなく、一部のシラノール基同士 が縮合した部分縮合物をも意味している。さらに、加水 分解性シラン化合物は、光導波路形成用組成物を配合す る時点で加水分解されている必要は必ずしもなく、放射 線を照射する段階で、少なくとも一部の加水分解性基が 加水分解されていればよい。すなわち、光導波路形成用 組成物において、加水分解性シラン化合物を予め加水分 解せずに使用した場合には、事前に水を添加して、加水 により、光導波路形成用組成物を放射線硬化させること ができる。

【0023】また、加水分解性基Xの内容としては、水素原子、炭素数1~12のアルコキシ基、ハロゲン原子およびアミノ基等が挙げられる。ここで、好ましい炭素数1~12のアルコキシ基の具体例を挙げると、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシベンジロキシ基、メトキシエトキシ基、アセトキシエトキシ基、2~(メタ)アクリロキシプロポキシ基、4~(メタ)ア 10クリロキシブトキシ基、あるいは、グリシジロキシ基、2~(3,4~エポキシシクロヘキシル)エトキシ基等のエポキシ基含有アルコキシ基、メチルオキセタニルメトキシ基、エチルオキセタニルメトキシ基等のオキセタニル基含有アルコキシ基、オキサシクロヘキシロキシ等の6員環エーテル基を有するアルコキシ基等を挙げることができる。

【0024】また、好ましいハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。ただし、このように加水分解性基としてハロゲン原子を含む加水分解性シラン化合物を用いる場合、光硬化性樹脂組成物の保存安定性を低下させないように注意を払う必要がある。すなわち、加水分解により生成するハロゲン化水素の量にもよるが、かかるハロゲン化水素を、中和、蒸留等の操作により除去して、光硬化性樹脂組成物の保存安定性に影響を及ぼさないようにすることが好ましい。

【0025】また、好ましいアミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジブチルアミノ基、フェニルアミノ基等を挙げることができる。ただし、このように加水分解性基としてアミノ基を用いた場合、加水分解によりアミン類が生成する。したがって、光硬化性樹脂組成物の保存安定性に影響を及ぼさないように、光硬化性樹脂組成物を最終的に調製する前に、かかる副生アミン類を除去することが好ましい。また、好ましいアシルオキシ基としては、アセトキシ基、ブチロイルオキシ基等を挙げることができる。

【0026】 ③ (A) 成分の具体例

次に、(A)成分である加水分解性シラン化合物(単に、シラン化合物と称する場合がある。)の具体例を説明する。

【0027】まず、一般式(1)中のpが0であって、非重合性の有機基R<sup>1</sup>を有しないシラン化合物としては、テトラクロロシラン、テトラアミノシラン、テトラアセトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラブトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等の4個の加水分解性基で置換されたシラン化合物が挙げられる。

【0028】また、一般式(1)中のpが1であるシラン化合物としては、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、重水素化メチルトリメトキシシラン、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

8

【0029】また、一般式(1)中のpが2であるシラン化合物としては、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジアミノシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジガチルジストキシシラン、ジガチルジストキシシランやが多しては、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリメチルメトキシシラン等が挙げられる。

【0030】また、重合性の有機基 $R^1$ を有するシラン化合物としては、Xにおける非加水分解性の有機基に重合性の有機基 $R^1$ を含むシラン化合物、Xにおける加水分解性の有機基に重合性の有機基 $R^1$ を有するシラン化合物のいずれかを用いることができる。

【0031】また、使用するシラン化合物の種類により、光導波路における屈折率の値を幅広く変化させることができる。例えば、比較的高い屈折率の値(1.50 以上)を得たい場合には、上述したシラン化合物のうち、ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等を使用することが好ましい。一方、比較的低い屈折率の値(1.50未満)を得たい場合には、上述したシラン化合物のうち、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジアミノシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジアもトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジアもトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジアもトキシシラン等を使用することが好ましい。

【0032】 ② (A) 成分の加水分解条件 次に、上述したシラン化合物を加水分解する条件や縮合 する条件について説明する。これらの加水分解条件等 は、特に制限されるものではないが、一例として、以下 に示す1) ~3) の工程で以て実施するのが好ましい。 【0033】 1) 一般式(1) に示す加水分解性シラン 化合物と、所定量の水とを、撹拌機付の容器内に収容す る。

2) 次いで、溶液の粘度を調節しながら、有機溶媒を容 50 器内にさらに収容し、混合溶液とする。 Q

3) 得られた混合溶液を、空気雰囲気中、0℃から有機溶媒もしくは加水分解性シラン化合物の沸点以下の温度で、1~24時間の間加熱撹拌する。なお、加熱撹拌中、必要に応じて蒸留によって混合溶液を濃縮したり、あるいは有機溶媒を置換することも好ましい。

【0034】ここで、加水分解性シラン化合物の加水分解に用いられる水(精製水)は、逆浸透膜処理、イオン交換処理、蒸留等の方法により精製された水を使用することが好ましい。具体的には電気伝導率が $1\times10^{-2}$  S・ $c\,m^{-1}$  以下の値である水を使用することが好ましい。加水分解に用いられる水の電気伝導率が $1\times10^{-2}$  S・ $c\,m^{-1}$  を超えると、光硬化性樹脂組成物の保存安定性が低下する傾向がある。したがって、光硬化性樹脂組成物の保存安定性がの保存安定性がより良好な観点から、加水分解に用いられる水の電気伝導率を $1.0\times10^{-4}$  S・ $c\,m^{-1}$  以下の値とするのがより好ましい。

#### 【0035】 5 加水分解物の重量平均分子量

次に、 (A) 成分としての加水分解性シラン化合物の加水分解物における分子量について説明する。かかる分子量は、移動相にテトラヒドロフランを使用したゲルパー 20ミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略記する。)を用い、ポリスチレン換算の重量平均分子量として測定することができる。そして、加水分解物の重量平均分子量を、通常500~10,000の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、加水分解物における重量平均分子量の値が500未満となると、塗膜の成膜性が低下する場合があるためであり、一方、10,000を越えると光硬化性が低下する場合があるためである。したがって、より好ましくは加水分解物における重量平均分子量を、1,000~5,000の範囲内の値30とすることである。

#### 【0036】(2)(B)成分

光硬化性樹脂組成物に使用する(B)成分は光酸発生剤であり、光等のエネルギー線を照射することにより、

(A) 成分である加水分解性シラン化合物を光硬化(架橋)可能な酸性活性物質を放出することができる化合物と定義される。なお、光酸発生剤を分解させて、酸性活性物質を発生するするために照射する光エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線等を挙げることができる。ただし、一定のエネルギーレベルを有し、硬化速度が大(速く)であり、しかも照射装置が比較的安価で、小型な観点から、紫外線を使用することが好ましい。

# 【0037】**①**(B)成分の種類

次に、(B)成分としての光酸発生剤の種類を説明する。かかる光酸発生剤としては、一般式(3)で表され\*

 $[R^7 - A r^1 - I^7 - A r^2 - R^3]$  [Y]

[一般式 (5) 中、 $R^7$ および $R^8$ は、それぞれ 1 価の有機基であり、同一でも異なっていてもよく、 $R^7$ および  $R^8$ の少なくとも一方は炭素数が 4 以上のアルキル基を

\* る構造を有するオニウム塩(第1群の化合物)や一般式 (4)で表される構造を有するスルフォン酸誘導体(第 2群の化合物)を挙げることができる。

#### [0038]

[ $R^2$   $_a$   $R^3$   $_b$   $R^4$   $_c$   $R^5$   $_a$  W]  $^{to}$  [ $MZ_{sin}$  ]  $^{to}$  (3) [- 般式 (3) 中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O,I、Br、C1または-N  $\equiv$  Nであり、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および $R^5$  は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0~3の整数であって、(a+b+c+d) はWの価数に等しい。また、Mはハロゲン化物錯体[ $MX_{min}$ ] の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、A1、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coである。Zは、例えばF、C1、Br等のハロゲン原子またはアリール基であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。]

【0039】Q,- [S (= O) 2-R<sup>6</sup>], (4) [一般式(4)中、Qは1価もしくは2価の有機基、R <sup>6</sup>は炭素数1~12の1価の有機基、添え字sは0又は 1、添え字tは1又は2である。]

【0040】まず、第1群の化合物であるオニウム塩 は、光を受けることにより酸性活性物質を放出すること ができる化合物である。ここで、一般式(3)における アニオン[M Z 🖦 ]の具体例としては、テトラフルオロ ボレート (BF( )、ヘキサフルオロホスフェート (P F。)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF。)、 ヘキサフルオロアルセネート(AsF。)、ヘキサクロ ルアンチモネート(SbCl6)、テトラフェニルボレ ート、テトラキス(トリフルオロメチルフェニル)ボレ ート、テトラキス (ペンタフルオロメチルフェニル) ボ レート等が挙げられる。また、一般式(3)におけるア ニオン[MZ<sub>\*\*\*</sub>]の代わりに、一般式[MZ<sub>\*</sub>OH]で表 されるアニオンを使用することも好ましい。さらに、過 塩素酸イオン(CIO()、トリフルオロメタンスルフ オン酸イオン(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、フルオロスルフォン酸 イオン (FSO<sub>3</sub>)、トルエンスルフォン酸イオン、ト リニトロベンゼンスルフォン酸アニオン、トリニトロト ルエンスルフォン酸アニオン等の他のアニオンを有する オニウム塩を使用することもできる。

【0041】また、上述した第1群の化合物のうち、より有効なオニウム塩は芳香族オニウム塩であり、特に好ましくは下記一般式(5)で表されるジアリールョードニウム塩あるいはトリアリールョードニウム塩である。

#### $[Y] \qquad (5)$

有しており、 $Ar^1$ および $Ar^2$ はそれぞれ芳香族基であり、同一でも異なっていてもよく、Yは1価の陰イオンであり、周期律表 3 族、5 族のフッ化物陰イオンもし

くは、CIO、、CF。-SO。から選ばれる陰イオン である。

【0042】このようなジアリールヨードニウム塩とし ては、具体的に、(4-n-デシロキシフェニル)フェ ニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、〔4 - (2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニ ル] フェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネ ート、〔4- (2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキ シ)フェニル]フェニルヨードニウムトリフルオロスル ホネート、〔4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロ キシ) フェニル] フェニルヨードニウムヘキサフルオロ ホスフェート、 [4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデ シロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモ ネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェート、ビス(4-t-ブチル フェニル) ヨードニウムトリフルオロスルホネート、ビ ス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムテトラフル オロボレート、ビス (ドデシルフェニル) ヨードニウム 20 ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニ ル) ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(ドデ シルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロフォスフェ ート、ビス (ドデシルフェニル) ヨードニウムトリフル オロメチルスルフォネート等の1種または2種以上の組 み合わせを挙げることができる。

【0043】次に、第2群の化合物について説明する。 一般式(4)で表されるスルフォン酸誘導体の例を示す と、ジスルホン類、ジスルホニルジアゾメタン類、ジス ルホニルメタン類、スルホニルベンゾイルメタン類、イ ミドスルホネート類、ベンゾインスルホネート類、1-オキシー2ーヒドロキシー3ープロピルアルコールのス ルホネート類、ピロガロールトリスルホネート類、ベン ジルスルホネート類を挙げることができる。また、一般 式(4)の中でより好ましくはイミドスルホネート類で あり、さらに好ましくはイミドスルホネートのうち、ト リフルオロメチルスルホネート誘導体である。

【0044】また、このようなスルホネート類の具体例 を挙げると、ジフェニルジスルホン、ジトシルジスルホ ン、ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (クロルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (キ シリルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル ベンゾイルジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホ ニル) メタン、1、8-ナフタレンジカルボン酸イミド メチルスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸 イミドトシルスルホネート、1,8-ナフタレンジカル ボン酸イミドトリフルオロメチルスルホネート、1,8 ーナフタレンジカルボン酸イミドカンファースルホネー ト、コハク酸イミドフェニルスルホネート、コハク酸イ ミドトシルスルホネート、コハク酸イミドトリフルオロ 50 ン等の芳香族炭化水素系溶媒;メタノール、エタノー

メチルスルホネート、コハク酸イミドカンファースルフ ォネート、フタル酸イミドトリフルオロスルホネート、 シスー5ーノルボルネンーエンドー2、3ージカルボン 酸イミドトリフルオロメチルスルホネート、ベンゾイン トシラート、1,2-ジフェニル-2-ヒドロキシプロ ピルトシラート、1,2-ジ(4-メチルメルカプトフ ェニル) -2-ヒドロキシプロピルトシラート、ピロガ ロールメチルスルホネート、ピロガロールエチルスルホ ネート、2,6-ジニトロフェニルメチルトシラート、 オルトーニトロフェニルメチルトシラート、パラーニト ロフェニルトシラートを挙げることができる。

#### 【0045】②添加量

次に、(B) 成分としての光酸発生剤の添加量(含有割 合) について説明する。かかる光酸発生剤の添加量は特 に制限されるものではないが、(A)成分100重量部 に対して、通常0.1~15重量部の範囲内の値とする のが好ましい。光酸発生剤の添加量が0.1重量部未満 となると、光硬化性が低下し、十分な硬化速度が得られ ない傾向がある。一方、光酸発生剤の添加量が15重量 部を超えると、得られる硬化物の耐候性や耐熱性が低下 する傾向がある。したがって、光硬化性と得られる硬化 物の耐候性等とのバランスがより良好な観点から、

(B) 成分としての光酸発生剤の添加量を、(A) 成分 100重量部に対して、1~10重量部の範囲内の値と することがより好ましい。

#### 【0046】(3)(C)成分

本発明で使用される光導波路形成用組成物には、(C) 成分としての特定の有機溶媒を配合することが必要であ る。このように有機溶媒を配合することにより、光導波 路形成用組成物の保存安定性が向上するとともに、適当 な粘度を得ることができ、均一な厚さを有する光導波路 を形成することができる。

# 【0047】 ①種類

このような有機溶媒としては、エーテル系有機溶媒、エ ステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、炭化水素系有機 溶媒、アルコール系有機溶媒からなる群から少なくとも 一つ選ぶことができるが、通常、大気圧下での沸点が5 0~200℃の範囲内の値を有する有機化合物であり、 各成分を均一に溶解させる有機化合物であることが好ま 40 しい。このような有機溶媒を示すと、例えばn-ペンタ ン、iーペンタン、nーヘキサン、iーヘキサン、nー ヘプタン、i ーヘプタン、2, 2, 4ートリメチルペン タン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、 メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒;ベン ゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチ ルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベン セン、iープロピルベンセン、ジエチルベンゼン、iー ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジーi-プロピ ルベンセン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼ ル、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノ ール、iーブタノール、secーブタノール、tーブタ ノール、n ーペンタノール、i ーペンタノール、2 ーメ チルブタノール、secーペンタノール、tーペンタノ ール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2 -メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エ チルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール -3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、s e c ーオクタノール、n ーノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノールー4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、 secーテトラデシルアルコール、secーヘプタデシ ルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチ ルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロ ヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカ ルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモ ノアルコール系溶媒;エチレングリコール、1,2-プ ロピレングリコール、1、3-ブチレングリコール、ペ ンタンジオールー2,4、2-メチルペンタンジオール  $\nu-2$ , 4,  $2-x \neq \nu \wedge + \psi \vee \forall x + \nu - 1$ , 3,  $\forall$ エチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエ チレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセ リン等の多価アルコール系溶媒;アセトン、メチルエチ ルケトン、メチルーnープロピルケトン、メチルーnー ブチルケトン、ジエチルケトン、メチルーiーブチルケ トン、メチルーnーペンチルケトン、エチルーnーブチ ルケトン、メチルーn-ヘキシルケトン、ジーi-ブチ ルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、メ トニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノ ン、フェンチョン等のケトン系溶媒;エチルエーテル、 i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキ シルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレン オキシド、1,2-プロピレンオキシド、ジオキソラ ン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジ オキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エ チレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコ ールジエチルエーテル、エチレングリコールモノーn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノー n ーヘキシ 40 ルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテ ル、エチレングリコールモノー2-エチルブチルエーテ ル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレン グリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール モノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエ ーテル、ジエチレングリコールモノーnーブチルエーテ ル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジ エチレングリコールモノーnーヘキシルエーテル、エト キシトリグリコール、テトラエチレングリコールジーn ーブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエ 50 14

ーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プ ロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレン グリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコー ルモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエ チルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエ ーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロ フラン等のエーテル系溶媒;ジエチルカーボネート、酢 酸メチル、酢酸エチル、γーブチロラクトン、γーバレ ロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢 酸nーブチル、酢酸iーブチル、酢酸secーブチル、 酢酸 n ーペンチル、酢酸 s e c ーペンチル、酢酸 3 ーメ トキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブ チル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シ クロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-/ ニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチ レングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリ コールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコール モノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエ チルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノーn-ブ チルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエ ーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテ ル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、 酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジ プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロ ピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコー ル、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチ ル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミ ル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジーnーブチル、乳酸 メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミ チルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセ 30 ル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジ エチル等のエステル系溶媒;Nーメチルホルムアミド、 N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホル ムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、 N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオン アミド、N-メチルピロリドン等の含窒素系溶媒;硫化 ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチ オフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3 プロパンスルトン等の含硫黄系溶媒等の一種単独ある いは二種以上の組合わせを挙げることができる。

> 【0048】これらの有機溶媒の中で、より好ましい例 を示すと、アルコール類およびケトン類が挙げられる。 この理由は、アルコール類およびケトン類を使用するこ とにより、光導波路形成用組成物の保存安定性をより向 上させることができるためである。また、より好ましい 有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエ ーテル、乳酸エチル、メチルイソブチルケトン、メチル アミルケトン、トルエン、キシレン、およびメタノール からなる群から選択される少なくとも一つの化合物が挙 げられる。

【0049】また、有機溶媒の種類は、光導波路形成用

組成物の塗布方法を考慮して選択することも好ましい。 例えば、均一な厚さを有する薄膜が容易に得られること からスピンコート法を用いることが好ましいが、その場 合に使用する有機溶媒としては、エチレングリコールモ ノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエ ーテルなどのグリコールエーテル類; エチルセロソルブ アセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセ テート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテー トなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテー ト類;乳酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル などのエステル類;ジエチレングリコールモノメチルエ ーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエ チレングリコールエチルメチルエーテルなどのジエチレ ングリコール類;メチルイソブチルケトン、2-ヘプタ ノン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトンなどのケ トン類を用いることが好ましく、特にエチルセロソルブ アセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセ テート、乳酸エチル、メチルイソブチルケトンおよびメ チルアミルケトンを使用することが好ましい。

#### 【0050】②添加方法

なお、(C)成分としての有機溶媒の添加方法についても制限されるものではないが、例えば、(A)成分の加水分解性シラン化合物の加水分解物又は縮合物を製造する際に添加することが良い。あるいは、(A)成分および(B)成分を配合する際に有機溶媒を加えることも好ましい。

#### 【0051】(4)(D)成分

光導波路形成用組成物における(D)成分としての脱水 剤は、化学反応により水以外の物質に変換する化合物、 物理吸着または包接により、放射線硬化性および保存安 定性に悪影響を与えなくする化合物と定義される。すな わち、このような脱水剤を含有することにより、光導波 路形成用組成物の耐候性や耐熱性を損なうことなく、 存安定性や放射線硬化性という相反する特性を向上させることができる。この理由は必ずしも明確でないが、外 部から侵入してくる水を、脱水剤が有効に吸収するため に光導波路形成用組成物の保存安定性が向上し、一方、 放射線硬化反応である縮合反応においては、生成した水 を順次に脱水剤が有効に吸収するために光導波路形成用 組成物の放射線硬化性が向上するものと考えられる。

#### 【0052】 ①種類

(D) 成分である脱水剤の種類は特に制限されるものでないが、有機化合物として、カルボン酸エステル、アセタール類(ケタール類を含む。)、およびカルボン酸無水物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることが好ましい。また、無機化合物として、脱水機能を有するセラミック粉体の使用も好ましい。これらの脱水剤は、優れた脱水効果を示し、少量の添加で脱水剤の機能を効率的に発揮することができる。

【0053】また、脱水剤としてのカルボン酸エステル 50

は、カルボン酸オルトエステルやカルボン酸シリルエス テル等の中から選ばれる。ここで、好ましいカルボン酸 オルトエステルとしては、オルト蟻酸メチル、オルト蟻 酸エチル、オルト蟻酸プロピル、オルト蟻酸ブチル、オ ルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルト酢酸プロピ ル、オルト酢酸ブチル、オルトプロピオン酸メチルおよ びオルトプロピオン酸エチル等が挙げられる。また、こ れらのカルボン酸オルトエステルのうち、より優れた脱 水効果を示し、保存安定性や放射線硬化性をより向上さ せることができる観点から、オルト蟻酸エステルが脱水 剤として特に好ましい。また、好ましいカルボン酸シリ ルエステルとしては、酢酸トリメチルシリル、酢酸トリ ブチルシリル、蟻酸トリメチルシリル、シュウ酸トリメ チルシリル等が挙げられる。なお、カルボン酸エステル のうち、カルボン酸オルトエステルを使用することがよ り好ましい。カルボン酸オルトエステルは、効率的に水 を吸収し、自身で加水分解することができる。また、カ ルボン酸オルトエステルが加水分解して生成する化合物 は中性である。したがって、カルボン酸オルトエステル 20 は、優れた脱水効果を示し、保存安定性や放射線硬化性 をより向上させることができる。

16

【0054】また、好ましいアセタール類としては、例 えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケト ン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセ トアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒ ド等のケトン類と、1価アルコールとの反応物であるジ メチルアセタール、ジエチルアセタールおよびジプロピ ルアセタール、あるいは、エチレングリコール等の2価 アルコールとケトン類とからなるアセタールおよびカル ボン酸エステルのシリル化反応により製造されるケテン シリルアセタール類を挙げることができる。そして、こ れらのアセタール類のうち、アセトンジメチルアセター ル、アセトンジエチルアセタール、メチルエチルケトン ジメチルアセタール、メチルエチルケトンジエチルアセ タール、シクロヘキサノンジメチルアセタールおよびシ クロヘキサノンジエチルアセタールは、特に優れた脱水 効果を示し、保存安定性や放射線硬化性をより向上させ ることができる観点から本発明における脱水剤としての 使用に好ましい。

40 【0055】また、好ましいカルボン酸無水物としては、例えば、蟻酸無水物、無水酢酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、安息香酸無水物、酢酸安息香酸無水物等が挙げられる。特に、無水酢酸および無水コハク酸は、脱水効果に特に優れており、好ましい。【0056】また、好ましい脱水機能を有するセラミック粉体としては、シリカゲル粒子、アルミナ粒子、シリカアルミナ粒子、活性白土、ゼオライト等が挙げられる。これらのセラミック粉体は、水に対して、強い親和力を有しており、優れた脱水効果を発揮することができる。

#### 【0057】②性状

次に、(D)成分である脱水剤の性状について説明する。まず、脱水剤は、常温、常圧条件において、固体もしくは液体であり、光導波路形成用組成物中に溶解または分散して、脱水効果を発揮する化合物から選ばれる。また、脱水剤が有機化合物から選ばれる場合、その沸点(常圧条件下)を、 $40\sim200$ ℃の範囲内の値とすることが好ましい。沸点がこのような範囲内の値であれば、室温(25℃)~200℃の乾燥条件で効率的にば発させることができる。したがって、脱水剤を除去することが容易である。一方、脱水剤が無機化合物から選ばれる場合、放射線硬化性樹脂組成物の塗布性、透明性を損なわないように、均一に分散して用いることが好ましい。

17

#### 【0058】3添加量

また、(D) 成分である脱水剤の添加量(含有割合)は特に制限されるものではないが、例えば、(A) 成分100重量部に対して、通常、0.1~100重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、脱水剤の添加量が0.1重量部未満となると、添加効果の発現に乏しくなる場合があるためであり、また、保存安定性や放射線硬化性の向上効果が低下する場合があるためである。一方、かかる脱水剤の添加量が100重量部を超えると、保存安定性や放射線硬化性の向上効果が飽和する傾向がある。したがって、(D) 成分としての脱水剤の添加量を、(A) 成分100重量部に対して0.5~50重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、1~10重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

#### 【0059】(5)(E)成分

# **①**種類

(E) 成分である加水分解性チタン化合物(以下、単に チタン化合物と称する場合がある。)は、一般式(2) で示される化合物であり、その加水分解物は、チタノー ル基を生成させた化合物である。このような加水分解性 チタン化合物を添加することにより、屈折率の調整がよ り容易となる。

#### [0060] Ti $(Y)_4$ (2)

[一般式(2)中、Yは加水分解性基である。] ここで、Yで表される4つの加水分解性基は、それぞれ同一でも異なっていても良い。また、具体的な加水分解性基Yの種類としては、一般式(1)における加水分解性基Xと同様のものが使用可能である。また、加水分解性基Yは、一般式(1)における加水分解性基Xと同様に、一部未加水分解のものが残っていても良く、あるいは一部のチタノール基同士が縮合して部分縮合物となっていても良い。また、加水分解性基Yの加水分解条件等についても、一般式(1)における加水分解性基Xと同様の条件を採用することができる。さらに、加水分解性チタン化合物における加水分解性基Yと、一般式(1)における加水分解性シラン化合物におけるシラノール基50

とが重縮合していても良い。

【0061】次に、一般式(2)で表される加水分解性 チタン化合物(単に、チタン化合物と称する場合があ る。) の具体例を説明する。このようなチタン化合物と しては、一般式(2)における4個の加水分解性基Y が、それぞれ非重合性の加水分解性基であるチタン化合 物が挙げられる。より具体的には、Oーアリルオキシ (ポリエチレンオキシ) トリイソプロポキシチタン、ア リルアセトアセテートトリイソプロポキシチタン、ビス (トリエタノールアミン) ジイソプロポキシチタン、テ トラnーブトキシチタン、クロロトリイソプロポキシチ タン、ビス(2,4-ペンタンジオネート)ジnーブト キシチタン、ジクロロジエトキシチタン、ビス(2,4 ーペンタンジオネート)ジイソプロポキシチタン、ビス (テトラメチルヘプタンジオネート) ジイソプロポキシ チタン、ビス(エチルアセテート)ジイソプロポキシチ タン、テトラエトキシチタン、テトラキス(2-エチル ヘキサノキシ) チタン、テトライソブトキシチタン、テ トライソプロポキシチタン、チタニウムラクテート、テ トラメトキシチタン、テトラメトキシプロポキシチタ ン、テトラメチルフェノキシチタン、テトラnーノニロ キシチタン、ビス(2,4-ペンタンジオネート)チタ ンオキシド、テトラnープロポキシシチタン、テトラス テアリルオキシチタン、テトラキス(ビスー2, 2-(アリルオキシメチル) ブトキシ) チタン、トリn-ブ チルスタノキシトリイソプロポキシチタン、トリ(イソ ステアロイル) イソプロポキシチタン、テトラキス(ト リメチルシロキシ) チタニウム等の一種単独または二種 以上の組合わせが挙げられる。

【0062】また、同様に、一般式(2)における4個の加水分解性基Yのうち、少なくとも一つの加水分解性基が重合性であるチタン化合物が挙げられる。より具体的には、メタクリロキシトリイソプロポキシチタン、2ーメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシチタン、メタクリロキシエトキシトリイソプロポキシチタン、2ーメトキシエトキシトリメタクリレートチタン等が挙げられる。

【0063】また、比較的高い屈折率の値(1.50以上)を得たい場合には、上述したチタン化合物のうち、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタンといった加水分解性基の炭素数が比較的少ないものや、あるいは、テトラメチルフェノキシチタンといった加水分解性基にベンゼン環を有するものを使用することが好ましい。一方、比較的低い屈折率の値(1.50未満)を得たい場合には、上述したチタン化合物のうち、テトラn-ノニロキシチタン、テトラステアリルオキシチタン、テトラキス [ビス-2, 2-(アリルオキシメチル)ブトキシ] チタン、トリ(イソステアリロイル) イソプロポキシチタンといった

加水分解性基の炭素数が比較的多いものを使用すること が好ましい。

#### 【0064】②添加量

次に、(E)成分である加水分解性チタン化合物の添加 量(含有割合)について説明する。かかるチタン化合物 の添加量は特に制限されるものではないが、加水分解性 シラン化合物/加水分解性チタン化合物の重量比におい て、99/1~1/99の範囲内の値であることが好ま しい。この理由は、かかるチタン化合物の添加量が、9 9/1未満となると、屈折率の値を調整することが困難 10 となる傾向があり、一方、1/99を超えると、光硬化 性や保存安定性が低下する傾向があるためである。した がって、チタン化合物の添加量を、上記加水分解性チタ ン化合物に対する重量比として、90/10~10/9 0の範囲内の値とするのがより好ましく、80/20~ 20/80の範囲内の値とするのがさらに好ましく、7 0/30~30/70の範囲内の値とするのが最も好ま しい。

#### 【0065】(6)添加剤

光導波路形成用組成物には、本発明の目的や効果を損な わない範囲において、加水分解性チタン化合物、ラジカ ル発生剤(光重合開始剤)、光増感剤、反応性希釈剤、 シリカ粒子(無機充填剤)、重合禁止剤、重合開始助 剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑 剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカ ップリング剤、高分子添加剤等を含有させることも好ま しい。以下、主要な添加剤について詳述する。

#### 【0066】①反応性希釈剤

また、光導波路形成用組成物に反応性希釈剤を添加(配 合) することにより、得られる硬化膜の硬化収縮を低減 30 したり、硬化膜の機械的強度を制御することができる。 さらに、ラジカル重合性の反応性希釈剤を用いた場合に は、さらに後述するラジカル発生剤を添加することによ り、光導波路形成用組成物の光反応性を調節することが できる。また、カチオン重合性の反応性希釈剤を用いた 場合には、光反応性や機械的特性を調節することができ

【0067】このような反応性希釈剤の種類としては、 カチオン重合性モノマーおよびエチレン性不飽和モノマ ーあるいはいずれか一方のモノマーを配合することが好 40 ましい。ここで、反応性希釈剤であるカチオン重合性モ ノマーとは光酸発生剤の存在下で光照射することにより 重合反応や架橋反応を起こす有機化合物と定義される。 したがって、例えば、エポキシ化合物、オキセタン化合 物、オキソラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラ クトン化合物、チイラン化合物、チエタン化合物、ビニ ルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応 生成物であるスピロオルソエステル化合物、エチレン性 不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル 化合物、ビニル化合物等を挙げることができる。これら 50 クリレート、メチルトリエチレンジグリコール(メタ)

のカチオン重合性モノマーは、1種を単独で使用するこ ともできるし、あるいは2種以上を組み合わせて使用す ることもできる。

【0068】また、エチレン性不飽和モノマーとして は、エチレン性不飽和結合(C=C)を分子中に有する 化合物であれば、特に制限されるものではないが、例え ば、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単 官能モノマーや、1分子中に2個以上のエチレン性不飽 和結合を有する多官能モノマーが好ましい。

【0069】このような単官能性モノマーとしては、例 えば (メタ) アクリロイルモルホリン、7-アミノー 3, 7-ジメチルオクチル (メタ) アクリレート、イソ ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニル オキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メ タ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリ レート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレ ート、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセト ン (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メ タ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アク リレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペ ンタジエン (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル オキシエチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニ ル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチル (メタ) ア クリルアミドテトラクロロフェニル (メタ) アクリレー ト、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリ レート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレー ト、テトラブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラブロモフェノキシエチル (メタ) アクリレート、 2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレー ト、トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、2ート リブロモフェノキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2ーヒドロキ シプロピル (メタ) アクリレート、ビニルカプロラクタ ム、N-ビニルピロリドン、フェノキシエチル(メタ) アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、 ペンタクロロフェニル (メタ) アクリレート、ペンタブ ロモフェニル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリ コールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリ コールモノ (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) ア クリレート、メチルトリエチレンジグリコール (メタ) アクリレートを例示することができる。

【0070】また、これらのアクリレートのうちで、放 射線硬化性を低下させない観点からアミドやアミン構造 を含まないアクリレートが好ましく、さらには、耐候性 を確保する目的で芳香環を含有しないアクリレートが好 ましい。より具体的には、例えば、イソボルニル(メ タ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ブ トキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリ コールモノ (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) ア

アクリレートを挙げることができる。

【0071】また、エチレン性不飽和モノマーのうち、 多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコール ジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メ タ) アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレ ート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレー ト、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アク リレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌ レートジ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキ シエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレー ト、カプロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチ ル) イソシアヌレートトリ(メタ) アクリレート、トリ メチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、エチレ ンオキシド(以下「EO」という。)変性トリメチロー ルプロパントリ (メタ) アクリレート、プロピレンオキ シド(以下「PO」という。)変性トリメチロールプロ パントリ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコ ールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール ジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAジグリシジ ルエーテルの両末端 (メタ) アクリル酸付加物、1,4 20 ましい。 ーブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1,6-~ キサンジオールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリス リトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリト ールテトラ (メタ) アクリレート、ポリエステルジ (メ タ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールへキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリト ールヘキサ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性 30 ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、 ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレー ト、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレー ト、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレー ト、EO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレ ート、PO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリ レート、EO変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレ ート、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルの (メタ) アクリレート等を例示することができる。

【0072】これらの多官能性モノマーの中でも、放射 40 タール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケト 線硬化性を低下させない観点からアミドやアミン構造を 含まないアクリレートが好ましく、また、耐候性を確保 する目的で芳香環を含有しないアクリレートが好まし い。したがって、より好ましい多官能性モノマーとし て、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリ エチレングリコールジアクリレート、トリ エチレングリコールジアクリレート、テトラエチレング イルジメチレンジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジ イルジメチレンジ (メタ) アクリレート、トリメチロー ルプロパントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリス 50 ができる。

リトールへキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリス リトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリス リトールテトラ (メタ) アクリレート等を挙げることが できる。

【0073】なお、エチレン性不飽和モノマーである単官能モノマーおよび多官能モノマーは、各々1種単独でまたは2種以上組み合わせるか、あるいは単官能モノマーの少なくとも1種と多官能モノマーの少なくとも1種とを組み合わせて構成することが好ましい。このような10 重合性基が3官能以上の多官能モノマーとしては、上記に例示されたトリ(メタ)アクリレート化合物、テクリレート化合物、ヘキサ(メタ)アクリレート化合物のウカら選択することができる。これらのうち、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、どペンタチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートが特に好て1000円のパンテトラ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

# 【0074】 2 ラジカル発生剤

ラジカル発生剤は、紫外線等の放射線を受けることによ り分解してラジカルを発生させ、このラジカルによって ラジカル重合性基を重合反応させる化合物である。この ようなラジカル発生剤としては、例えばアセトフェノ ン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノ ン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキ シー2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キ サントン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'ージア ミノベンゾフェノン、1,1-ジメトキシデオキシベン ゾイン、3、3'ージメチルー4ーメトキシベンゾフェ ノン、チオキサントン系化合物、2-メチル-1-[4 - (メチルチオ) フェニル] -2-モルフォリノープロ パン-2-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノー 1-(4-モルフォリノフェニル)ーブタン-1ーオ ン、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルベン ゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6 ージメトキシベンゾイル) -2, 4, 4-トリーメチル ペンチルフォスフィンオキサイド、ベンジルジメチルケ ン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパ ン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアル デヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピ ルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、 ミヒラーケトン、3ーメチルアセトフェノン、3,3', 4, 4'ーテトラ(tーブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン(BTTB)等が挙げられる。なお、か かるラジカル発生剤は、1種を単独で使用することもで きるし、あるいは2種以上を組み合わせて使用すること

#### 【0075】 ③光增感剂

また、光増感剤は、光等のエネルギー線を吸収し、光酸 発生剤の感度を向上させる化合物である。このような光 増感剤としては、チオキサントン、ジエチルチオキサン トンおよびチオキサントンの誘導体;アントラキノン、 ブロムアントラキノンおよびアントラキノンの誘導体; アントラセン、ブロムアントラセンおよびアントラセン 誘導体;ペリレンおよびペリレンの誘導体;キサンテ ン、チオキサンテンおよびチオキサンテンの誘導体;ク マリンおよびケトクマリン等を挙げることができる。ま た、これらの光増感剤中で、より好ましい化合物はジエ チルチオキサントンおよびブロムアントラセンである。

# 【0076】 ②シリカ粒子

また、光導波路形成用組成物に、シリカ粒子を添加(配 合) することにより、得られる硬化膜の硬化収縮を低減 することができる。ここに、シリカ粒子の添加量は、特 に制限されるものではないが、例えば(A)成分100 重量部に対して10~250重量部の範囲内とすること が好ましく、特に20~200重量部、更に30~15 0 重量部であることが好ましい。

【0077】また、シリカ粒子は、シリカを主成分とす る粒子であればよく、シリカ以外の他の成分を含んでい てもよい。そのようなシリカ以外の成分としてはアルカ リ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、およびTi、Z r、Al、B、Sn、P等の酸化物を挙げることができ る。また、シリカ粒子の平均粒子径は0.001~20 μmの範囲内の値とするのが好ましいが、特に透明な硬 化膜が形成される点から、平均粒子径を0.001~ 0. 2 μ m の範囲内の値とするのが好ましく、より好ま しくは  $0.001 \sim 0.01 \mu m$  の範囲内の値とするこ とである。

【0078】また、シリカ粒子の屈折率(温度25℃、 Na-D線、以下、同様)と、光導波路形成用組成物の 屈折率との差を、0.02(一)以下とするように、シ リカ粒子を選択することが好ましい。屈折率差を、この ような値とすることにより、硬化膜の透明性をより高め ることができる。また、シリカ粒子の比表面積を、0.  $1 \sim 3000 \, \text{m}^{\text{*}} / \text{g}$ の範囲内の値とするのが好まし く、より好ましくは10~1500m²/gの範囲内の 値とすることである。

【0079】さらに、シリカ粒子の形状も特に制限され るものではないが、球状、中空状、多孔質状、棒状、板 状、繊維状もしくは不定形状の群から選ばれる少なくと も一つの形状であることが好ましい。ただし、分散性が より良好な観点から、球状のシリカ粒子を使用すること がより好ましい。シリカ粒子の使用方法は特に制限され るものではないが、例えば、乾燥状態で使用することが できるし、あるいは水もしくは有機溶媒に分散した状態 で使用することもできる。

れている微粒子状のシリカ粒子の分散液を直接用いるこ ともできる。そして、特に高い透明性が得られることか ら、コロイダルシリカの使用が好ましい。ここで、コロ イダルシリカの分散溶媒が水の場合、その水素イオン濃 度はpH値として2~13の範囲内の値であることが好 ましく、3~7の範囲内の値であることがより好まし い。また、コロイダルシリカの分散溶媒が有機溶媒の場 合、有機溶媒としてメタノール、イソプロピルアルコー ル、エチレングリコール、ブタノール、エチレングリコ ールモノプロピルエーテル、メチルエチルケトン、メチ ルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルホ ルムアミド等を使用することができ、もしくはこれらと 相溶する有機溶媒または水との混合物として用いてもよ い。好ましい有機溶媒としてはメタノール、イソプロピ ルアルコール、メチルエチルケトン、キシレン等であ

24

# 【0081】 6高分子添加剤

高分子添加剤として、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポ リアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹 20 脂、ポリブタジエン樹脂、ポリクロロプレン樹脂、ポリ エーテル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレンーブタジエ ンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン 樹脂、セルロース樹脂、フッ素系ポリマー、シリコーン 系ポリマー、ポリスルフィド系ポリマー等の有機樹脂 (ポリマー) あるいはオリゴマー、もしくはこれらの有 機樹脂、あるいはオリゴマーが加水分解性シリル基で置 換された化合物を含有させることが好ましい。

【0082】(7)光導波路形成用組成物の調製および 性状

光導波路を構成する下部クラッド層、コア部分および上 部クラッド層を形成するための光導波路形成用組成物、 すなわち下層用組成物、コア用組成物および上層用組成 物は、それぞれ上述した加水分解性シラン化合物や脱水 剤等を、常法にしたがって混合攪拌することにより、製 造することができる。このような下層用組成物、コア用 組成物および上層用組成物としては、それぞれ、最終的 に得られる各部の屈折率の関係が、光導波路に要求され る条件を満足することとなるよう、互いに異なる光導波 路形成用組成物を用いることができる。ただし、形成等 40 がより容易となることから、下層用組成物と上層用組成 物とは同一の光導波路形成用組成物であることがより好

【0083】また、光導波路形成用組成物は、(A)成 分である加水分解性シラン化合物およびその加水分解物 等の種類を選ぶことにより、異なる屈折率を有するコア 部分や上下のクラッド層を容易に形成することができ る。したがって、屈折率の差が適当な大きさとなるよう な2種またはそれ以上の光導波路形成用組成物を選択し た後、例えば、高い屈折率が得られる光導波路形成用組 【0080】また、コロイダルシリカとして業界に知ら 50 成物をコア用組成物に用い、それよりも低い屈折率が得 られる光導波路形成用組成物を下層用組成物および上層 用組成物として用いるのが好ましい。

【0084】また、光導波路形成用組成物の粘度を、 $5\sim10$ ,  $000\mathrm{cps}$  (25%) の範囲内の値とすることが好ましく、 $10\sim5$ ,  $000\mathrm{cps}$  (25%) の範囲内の値とすることがより好ましい。この理由は、粘度がこれらの範囲を超えると、均一な塗膜を形成することが困難となる場合があるためである。なお、光導波路形成用組成物の粘度は、反応性希釈剤や有機溶媒の配合量によって、適宜調整することができる。

【0085】[第2の実施形態]第2の実施形態は、有機溶媒を含んだ光導波路形成用組成物を使用して形成する光導波路の形成方法である。下部クラッド層形成工程と、コア部分形成工程と、および上部クラッド層形成工程とから主として構成されており、図4(a)~(e)を参照しながら詳細に説明する。なお、以下の説明では、下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層に、それぞれ光導波路形成用組成物を使用しているが、例えばコア部分のみに光導波路形成用組成物を用いてもよい。その場合には、他の下部クラッド層や上部クラッド層については、公知の光導波路材料、例えば石英ガラス等を使用することが好ましい。

【0086】(1)下部クラッド層形成工程

まず、図4 (a) に示すように、平坦な基板12が用意される。この基板12の形態は、特に制限されるものではないが、シリコン基板、ガラス基板、サファイヤ等の材料を用いることができ、そして、その厚さを、例えば0.01~10mmの範囲内の値とするのが好ましい。

【0087】次いで、基板12の表面に、下部クラッド層13を形成する。具体的には、図4(b)に示すように、基板12の表面に、第1の実施形態で詳述した光導波路形成用組成物からなる下部クラッド層形成用組成物(以下「下層用組成物」という。)を塗布し、さらに乾燥またはプレベークさせて下層用薄膜を形成する(図示せず。)。そして、後工程において、下層用薄膜14に対して、放射線16を所定場所に照射することにより、図4(b)に示すように、下部クラッド層13を迅速に形成することができる。

【0088】ここで、下層用組成物を塗布する手段としては、スピンコート法、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、またはインクジェット法等の方法を用いることができる。このうち、均一な厚さを有する塗膜が得られることから、特にスピンコート法を用いることが好ましい。なお、下層用組成物のレオロジー特性を、実際の塗布手段に適したものとするために、各種レベリング剤、チクソ付与剤、フィラー、有機溶媒、界面活性剤等を必要に応じて配合することが好ましい。

【0089】また、下層用組成物から形成された塗布膜 50

は、 $50\sim90$  Cの温度で乾燥させ、あるいは必要に応じてさらに $60\sim120$  Cに加熱してプレベークすることにより、薄膜として形成することができる。このようなプレベーク条件は、下層用組成物の各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常 $60\sim120$  で、 $10\sim600$  秒のプレベーク条件とすることが好ましい。

【0090】また、形成された下層用組成物からなる薄膜に対して、放射線を全面的または部分的に照射することにより、下層用組成物を迅速に光硬化させることができる。使用される放射線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線等が挙げられるが、特に紫外線を用いることが好ましい。そして、放射線を照射する手段についても特に制限されるものではなく、種々の一般的手段を利用することができる。例えば、光源としては、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプ等の紫外線光源ランプを用いることができる。また、放射線の照射量を、波長200~390nm、照度1~500mW/cm²の条件において、所定時間照射することにより、10~5000mJ/cm²の範囲内の値とすることが好ましい。

【0091】また、放射線照射によって得られるコア部分15としての硬化膜は、必要に応じて、さらにポスト加熱することも好ましい。この場合のポスト加熱は、通常、室温から基板や薄膜の分解開始温度以下の温度で、例えば5分間~72時間の条件で行うことが好ましい。このようにポスト加熱することにより、硬度および耐熱性により優れたコア部分を得ることができる。なお、このポスト加熱を、下部クラッド層13および上部クラッド層を形成する際にも行うことが好ましい。

【0092】(2)コア部分形成工程

図4 (c) に示すように、下部クラッド層13上に、上述した光導波路形成用組成物からなるコア形成用組成物 (以下「コア用組成物」という。)を塗布し、乾燥またはさらにプリベークさせてコア用薄膜14を形成する。なお、コア用薄膜14を形成する際にも、下部クラッド層13の形成手段と同様の手段、例えば、スピンコート法を用いることが好ましい。

【0093】次いで、図4(d)に示すように、コア用 薄膜14の上面に対して、所定のマスク孔パターンを有するフォトマスク19を介して放射線16の照射を行う(パターン露光)。これにより、マスク孔を通して放射線16が照射された個所のみを光硬化させることができる。したがって、コア形成用組成物14の未硬化部分を、現像剤を用いて除去することにより、図4(e)に示すように、下部クラッド層13上に、例えば、導波方向にストライプ状であって、断面が矩形状となるようにパターニングされたコア部分15を形成することができる。

【0094】ここで、パターン露光を行う方法として

は、上述したような所定のマスク孔パターンを有するフ オトマスク19を用いる方法に限られず、例えば、液晶 表示装置と同様の原理を利用した、所定のパターンに従 って放射線透過領域と放射線不透過領域とよりなるマス ク像を電気光学的に形成する手段を利用する方法、多数 の光ファイバーを束ねてなる導光部材を用い、この導光 部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを 介して放射線を照射する方法、レーザ光、あるいはレン ズ、ミラー等の集光性光学系により得られる収束性放射 線を走査させながら光導波路形成用組成物に照射する方 法等を用いることもできる。なお、コア部分15を形成 する際の放射線照射条件については、下部クラッド層1 3と同様の内容とすることが好ましい。

【0095】また、コア部分15を形成する際に、硬化 部分と未硬化部分との溶解性の差異を利用して現像処理 し、コア部分15を形成することができる。すなわち、 所定のパターンに従って選択的に硬化させた薄膜に対し て、有機溶媒あるいはアルカリ現像液等の現像剤を用い て現像処理することにより、溶解性の高い未硬化部分を 除去して、硬化部分を残存させることができる。このよ うな現像液としては、光導波路形成用組成物の調製に用 いられる有機溶媒、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化 カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケ イ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、nープロ ピルアミン、ジエチルアミン、ジーnープロピルアミ ン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、Nーメ チルピロリドン、ジメチルエタノールアミン、トリエタ ノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシ ド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、 ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5. 4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ [4.3.0] -5-ノナンなどのアルカリ類からなる アルカリ水溶液等を用いることができる。このアルカリ 水溶液の濃度を、通常0.1~2.5重量%、好ましく は0.2~0.5重量%の範囲内の値とすることが好ま しい。また、アルカリ水溶液等に、メタノール、エタノ ールなどの水溶性有機溶媒や、界面活性剤等を適当量添 加するのも好ましい。

【0096】また、現像時間を、通常30~180秒の 範囲内の値とすることが好ましく、現像方法について も、液盛り法、ディッピング法などのいずれの現像方法 を用いてもよい。さらに、現像液として有機溶媒を用い た場合にはそのまま風乾することによりパターン状被膜 が形成され、アルカリ水溶液を用いた場合には、一例と して、流水洗浄を30~90秒間行い、圧縮空気や圧縮 窒素で風乾させて表面上の水分を除去することにより、 パターン状被膜が形成される。続いて、ホットプレート やオーブンなどの加熱装置を用いて加熱することが好ま しい。例えば、ホットプレートの場合は、150~25 0  $^{\circ}$   $^{$ 

0℃で30~90分間加熱処理することが好ましい。こ のように加熱することによって、十分に架橋したコア部 分を形成することができる。

【0097】(3)上部クラッド層形成工程 コア部分15が形成された下部クラッド層13の表面 に、光導波路形成用組成物からなる上部クラッド層形成 用組成物(以下「上層用組成物」という。)を塗布し、 乾燥またはプレベークさせて上層用薄膜を形成する。次 いで、この上層用薄膜に対して放射線を照射することに より、図1に示したように上部クラッド層17を形成 し、もって光導波路10とすることができる(図示せ ず。)。すなわち、微細にパターン化されたコア部分1 5が、下部クラッド層13と、上部クラッド層17との 内部に埋設された状態で形成され、これにより光導波路 10が得られる。

【0098】このように光導波路形成用組成物によって 光導波路を形成することができるが、形成の際に必要と される操作は、基本的に光導波路形成用組成物の塗布お よび放射線をする照射のみである。したがって、全体と して、きわめて迅速かつ簡易に形成でき、しかも、安い コストで光導波路を形成することができる。また、上述 したように、下部クラッド層、コア部分、および上部ク ラッド層を、それぞれ本発明の光導波路形成用組成物か ら形成すれば、塗布装置や放射線照射装置をそのまま共 通に使用することができる。その結果、さらに安いコス トで光導波路を形成することができる。

# 【0099】(4)光導波路の構成

次に、上述した形成方法により得られる光導波路の構成 について説明する。まず、図1に示される光導波路10 は、紙面に対して垂直方向(光の導波方向)に伸びる基 板12と、この基板12上に順次に積層された下部クラ ッド層13と、コア部分15と、上部クラッド層17と から形成されている。そして、コア部分15について は、導波する光が側部から漏れないように、光の導波方 向に対して断面横方向のコア部分15の幅を、対応する 上部クラッド層17および下部クラッド層13の幅より も短くしてあり、コア部分15の側部には、上部クラッ ド層17が廻り込んだ構成としてある。すなわち、コア 部分15は、その全体が下部クラッド層13および上部 クラッド層17の積重体中に、埋設された状態に構成し てある。なお、図1に示す例では、コア部分15は一つ のみ設けてあるが、複数のコア部分15を平行して設け ても良い。

【0100】また、図1に示す光導波路の例では、上部 クラッド層17が、コア部分15の側部に廻り込んだ構 成としてあるが、図2に示すように、コア部分15が半 円柱状であって、下部クラッド層13が、コア部分15 の周辺部に廻り込んだ構成としてもよい。さらには、図 示しないが、コア部分の片方の側部にのみ上部クラッド を廻り込ませた光導波路の構成としてもよい。また、より効率的に光導波させることから、図2に示すように、コア部分15の上方にリッジ部分18を一体として設けることも好ましい。なお、リッジ部分18の形態についても特に制限されるものではないが、例えば、断面形状を台形とすることが好ましい。

【0101】また、図3に示すように、X型のスイッチ機能を有する光導波路10であっても良い。図3に示す光導波路の例では、コア部分15が、円筒形であって、信号光用と、制御光用の二系統あり、信号光と、制御光 10をそれぞれ図3中、矢印Aおよび矢印Bで示す方向からこれらの光導波路に入射可能な構成してある。そして、この光導波路10の例では、X型に交差する箇所に、多重量子井戸としてのMQW20が設けてある。したがって、波長の異なる信号光と、制御光とを合成および分離することにより、新たな信号を有する2種類出射光を、図3中、矢印Cおよび矢印Dに示す方向にそれぞれ取り出すことができる。

【0102】以上の構成の光導波路10において、下部クラッド層13、上部クラッド層17およびコア部分15の厚みは、それぞれ特に制限されるものではないが、例えば、下部クラッド層13の厚みを $3\sim50\mu$ mの範囲内の値とし、コア部分15の厚みを $3\sim20\mu$ mの範囲内の値とし、上部クラッド層17の厚みを $\sim50\mu$ mの範囲内の値とすることが好ましい。また、光の導波方向に対する断面横方向のコア部分15の幅についても特に制限されるものではないが、例えば $1\sim50\mu$ mの範囲内の値とすることが好ましい。

【0103】また、光導波路10において、コア部分1 5の屈折率の値を、下部クラッド層13および上部クラ ッド層17の屈折率よりも大きくすることが必要である が、より優れた導波特性を得るために、波長1300~ 1600nmの光に対して、コア部分15の屈折率を 1. 450~1. 650の範囲内の値とするとともに、 下部クラッド層13および上部クラッド層17の屈折率 を、1.400~1.648の範囲内の値とすることが 好ましい。そして、コア部分15の屈折率については、 上下のクラッド層13、17の屈折率の値を考慮して定 めることが好ましく、上下のクラッド層13、17の屈 折率の値よりも0.002~0.5大きい値とすること がより好ましい。なお、本発明の導波路は、屈折率の値 を、後述する光導波路形成用組成物における加水分解性 シラン化合物の種類を適宜変更することにより、あるい は、加水分解性チタン化合物を添加したり、希土類元素 をドーパントすることにより、容易に変更できるという 特徴がある。

#### [0104]

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0105】 [ポリシロキサン溶液の調製]

(ポリシロキサン溶液 1) 攪拌機付の容器内に、フェニルトリメトキシシラン(23.3g、0.12モル)と、メチルトリメトキシシラン(61.6g、0.43 モル)と、電気伝導率が8×10 $^{\circ}$  S・c m $^{1}$  のイオン交換水(15.7g、0.87モル)とを収容した後、温度60 $^{\circ}$  に6時間の条件で加熱攪拌することにより、フェニルトリメトキシシランとメチルトリメトキシシランの加水分解を行った。次いで、メチルイソブチルケトン(MIBK)を滴下しながら、加水分解により副生したメタノールを蒸留除去した。そして、最終的に固形分を40重量%に調整したポリシロキサンを含有するメチルイソブチルケトン溶液を得た。これを「ポリシロキサン溶液1」とする。

【0106】(ポリシロキサン溶液2)攪拌機付の容器内に、メチルトリメトキシシラン(80.0g、0.558モル)と、電気伝導率が8×10°S・cm¹のイオン交換水(16.0g、0.889モル)とを収容した後、温度60℃、6時間の条件で加熱攪拌することにより、メチルトリメトキシシランの加水分解を行った。MIBKを滴下しながら、加水分解により副生したメタノールを蒸留除去した。そして、最終的に固形分を40重量%に調整したポリシロキサンを含有するメチルイソブチルケトン溶液を得た。これを「ポリシロキサン溶液2」とする。

【0107】(ポリシロキサン溶液3) 攪拌機付の容器 内に、メチルトリメトキシシラン(245.3g、1. 80モル)と、3-エチルー(トリエトキシシリルプロ ポキシメチル) オキセタン (64.09g、0.200 モル)と、プロピレングリコールモノメチルエーテル (以下、PGMと略記する。) (96.74g)とを収 容した後、60℃に加温した。この溶液に、電気伝導率 が8×10<sup>-5</sup> S・c m<sup>-1</sup> のイオン交換水 (81.10 g、4.50モル)とを10分要して滴下した後、温度 60℃、6時間の条件で加熱攪拌することにより、メチ ルトリメトキシシランおよび3-エチルー(トリエトキ シシリルプロポキシメチル) オキセタンの加水分解を行 った。次いで、PGMを滴下しながら、加水分解により 副生したメタノールを蒸留除去した。そして、最終的に 固形分を50重量%に調整したポリシロキサンを含有す るPGM溶液を得た。これを「ポリシロキサン溶液3」

#### 【0108】 [光導波路形成用組成物の調製]

①光導波路形成用組成物A (コア用組成物)

ポリシロキサン溶液1(固形分および有機溶媒)100 重量部に対し、光酸発生剤(サートマー社製、CD10 12)を1.0重量部、脱水剤としてオルト蟻酸メチル 3.0重量部をそれぞれ添加し、均一に混合することに より、コア用組成物として、光導波路形成用組成物Aを 50 得た。

【0109】②光導波路形成用組成物B(下層用組成物 および上層用組成物)

ポリシロキサン溶液 2 (固形分および有機溶媒) 100 重量部に対し、光酸発生剤(サートマー社製、CD10 12)を1.0重量部、脱水剤としてオルト蟻酸メチル 3. 0重量部をそれぞれ添加し、均一に混合することに より、光導波路形成用組成物Bを得た。

【0110】3光導波路形成用組成物C(コア用組成

ポリシロキサン溶液3(固形分および有機溶媒)100 重量部に対し、光酸発生剤(サートマー社製、CD10 12)を1.0重量部、脱水剤としてオルト蟻酸メチル 3. 0 重量部をそれぞれ添加し、均一に混合することに より、光導波路形成用組成物Cを得た。

【0111】[実施例1]光導波路形成用組成物Bをシ リコン基板の表面上にスピンコータで塗布し、70℃で 10分間乾燥させた後、波長365nm、照度200m  $W/cm^2$  の紫外線を5 秒間照射することにより、厚み 10μmの下部クラッド層を形成した。この下部クラッ ド層における波長1550nmの光の屈折率は1.42 3であった。次いで、光導波路形成用組成物Aを下部ク ラッド層の上にスピンコータで塗布し、70℃で10分 間乾燥させた後、幅4~20μmの光導波路パターンを 刻んだフォトマスクを用いて、波長365nm、照度2 00mW/cm²の紫外線を5秒間照射することによ り、露光を行った。その後、この基板をエタノールより なる現像液中に浸漬して未露光部を溶解し、厚さ7μm のコア部分を形成した。得られたコア部分における波長 1550nmの光の屈折率は、1.452であった。さ らに、このコア部分を有する下部クラッド層の上面に、 光導波路形成用組成物Bをスピンコータで塗布し、70 ℃で10分間乾燥させた後、波長365mm、照度20  $0 \, \text{mW} / c \, \text{m}^2$  の紫外線を5秒間照射することにより、 厚み $15\mu$ mの上部クラッド層を形成し、これにより、 光導波路を形成した。形成された上部クラッド層におけ る波長1550nmの光の屈折率は1.423であっ た。

【0112】このようにして得られた光導波路につい て、波長1300nmの光を導波路の一端から入射させ たときに他端から出射する光量を、光量計のパワーメー タにより測定した。その結果、光導波路における導波路 損失は、0.1dB/cm以下の値であった。また、得 られた光導波路を、150℃、5000時間の条件で加 熱した後、上記と同様にして導波路損失を測定したとこ ろ0.1dB/cm以下の値であった。したがって、熱 劣化は特に認められず、得られた光導波路は、優れた耐 熱性を有することが確認された。

【0113】 [実施例2] 実施例1における光導波路形 成用組成物Aの代りに、光導波路形成用組成物Cを用い たほかは、実施例1と同様に光導波路を形成し、屈折率 50

を測定した。その結果、形成された下部クラッド層にお ける波長1550nmの光の屈折率は1.423であ り、コア部分における屈折率は、1.436であり、上 部クラッド層における屈折率は1.423であった。ま た、実施例1と同様に、光導波路における導波路損失を 測定したところ、当該導波路損失の値は、150℃、5 000時間の条件による加熱前後において、それぞれ 0. 1 d B / c m以下であった。

#### [0114]

【発明の効果】本発明の光導波路によれば、特定の加水 分解性シラン化合物と、光酸発生剤と、特定の有機溶媒 とを含有する光導波路形成用組成物を用いて形成してい るため、可視域から赤外域にわたる広範囲の波長を有す る光についての導波路損失が、例えば0.3dB/cm 以下と少なく、しかも耐熱性に優れた光導波路を提供す ることができる。特に、本発明の光導波路形成用組成物 からコア部分を形成した場合には、ポリシロキサンを主 成分としているので、優れた透明性や耐熱性を有するも のとなる。また、形成される際の硬化収縮が小さいため に、優れた精度を有するという利点も有している。

【0115】また、本発明の光導波路の形成方法によれ ば、導波路損失が少なく、しかも耐熱性に優れた光導波 路を短時間でかつ簡単なプロセスで形成することができ る。したがって、光通信システムにおいて用いられる光 回路を作成するために好適な光導波路を、安価に提供す ることができる。

【0116】なお、従来の光導波路形成用のエポキシ系 紫外線硬化樹脂では、特開平7-159630号公報に 記載されているように、有機溶媒を添加することが出来 ないという問題が見られたが、本発明ではむしろ積極的 に有機溶媒を使用して、保存安定性に優れた光導波路形 成用組成物を提供することができるようになった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における光導波路の断面図である(その

【図2】本発明における光導波路の断面図である(その

【図3】本発明における光導波路の断面図である(その 3) 。

【図4】(a)~(e)は、本発明の光導波路の形成方 法を示す工程図である。

# 【符号の説明】

- 10 光導波路
- 12 基板
- 1 3 下部クラッド層
- 15 コア部分
- 14 コア用薄膜
- 17 上部クラッド層
- 18 フォトマスク

# 【図1】 【図2】 10:光導液路 17:上部クラッド層 15:,コア部分 13:下部クラッド層 12:基板 【図3】 [図4] (a) (b) (c) 22 17 24 (d) 15

フロントページの続き

# (72) 発明者 宇高 友広

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H047 KA03 PA22 PA24 PA28 QA05 TA31 4G014 AH04

(e)